

Carbamidates

Patent number: DE3312498
Publication date: 1984-10-11
Inventor: HEYWANG GERHARD DR (DE); KUEHLE
ENGELBERT DR (DE); BEHRENZ WOLFGANG DR
(DE)
Applicant: BAYER AG (DE)
Classification:
- **International:** C07C125/065; A01N47/10
- **European:** A01N47/12; C07C271/12
Application number: DE19833312498 19830407
Priority number(s): DE19833312498 19830407

Report a data error here

Abstract of DE3312498

The present invention relates to the novel carbamidates of the general formula (I) in which R represents optionally substituted alkyl or optionally substituted cycloalkyl and R<1> represents an optionally substituted radical from the series comprising alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl and arylalkyl, and R<2> represents an optionally substituted radical from the series comprising alkoxy, alkenoxy, alkinyloxy, aryloxy, arylalkoxy, alkylthio, alkenylthio, alkynylthio, arylthio or arylalkylthio, or an amino radical of the general formula (Ia) in which R<3> and R<4> can be identical or different and represent hydrogen or optionally substituted alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl or arylalkyl, or in which R<3> and R<4> together with the nitrogen atom to which they are bonded form an optionally substituted heterocycle, optionally via a further heteroatom, and where always either R<1> represents an optionally substituted alkynyl radical or R<2> represents an optionally substituted alkinyloxy radical, which can be used as synergists in pesticides.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



DEUTSCHES
PATENTAMT

②① Aktenzeichen: P 33 12 498.1
②② Anmeldetag: 7. 4. 83
④③ Offenlegungstag: 11. 10. 84

DE 33 12498 A 1

⑦① Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

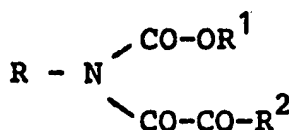
⑦② Erfinder:

Heywang, Gerhard, Dr.; Kühle, Engelbert, Dr., 5060
Bergisch Gladbach, DE; Behrenz, Wolfgang, Dr.,
5063 Overath, DE

[Faint, illegible text, possibly a signature or stamp]

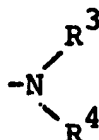
⑤④ Carbamidsäureester

Die vorliegende Erfindung betrifft die neuen Carbamid-
säureester der allgemeinen Formel (I)



in welcher

R für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder für gegeben-
enenfalls substituiertes Cycloalkyl steht und
R¹ für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Rei-
he Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl und Arylalkyl steht und
R² für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Rei-
he Alkoxy, Alkenoxy, Alkinoxy, Aryloxy, Arylalkoxy, Alkyl-
thio, Alkenylthio, Alkynylthio, Arylthio oder Arylalkylthio
steht oder für einen Aminorest der allgemeinen Formel (Ia)

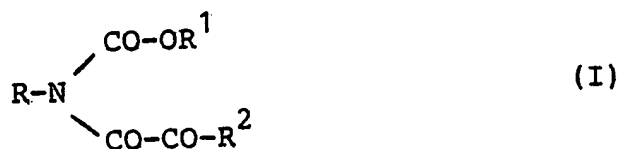


in welcher

R³ und R⁴ gleich oder verschieden sein können und für Was-
serstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl,
Alkynyl, Aryl oder Arylalkyl stehen oder in welcher
R³ und R⁴ gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches
sie gebunden sind, gegebenenfalls über ein weiteres Hete-
roatom einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus
bilden und
wobei stets entweder R¹ für einen gegebenenfalls substitu-
ierten Alkylrest steht oder R² für einen gegebenenfalls
substituierten Alkinyloxyrest steht und welche als Synergi-
sten in Schädlingsbekämpfungsmitteln verwendet werden
können.

Patentansprüche:

(1.) Carbamidsäureester der allgemeinen Formel (I)



in welcher

R für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht und

R¹ für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl und Arylalkyl steht und

R² für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkoxy, Alkenoxy, Alkinoxy, Aryloxy, Arylalkoxy, Alkylthio, Alkenylthio, Alkynylthio, Arylthio oder Arylalkylthio steht, oder für einen Aminorest der allgemeinen Formel (Ia)



in welcher

R^4 und R^5 gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl oder Arylalkyl stehen oder in welcher

R^3 und R^4 gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, gegebenenfalls über ein weiteres Heteroatom einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus bilden und

wobei stets entweder R^1 für einen gegebenenfalls substituierten Alkinylrest steht oder R^2 für einen gegebenenfalls substituierten Alkinyloxyrest steht.

2. Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

R für einen gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyan, Nitro und/oder Trifluormethyl substituierten Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder für einen gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro und/oder Trifluormethyl substituierten Cycloalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen steht und

R^1 für gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoff-

atomen oder für gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkenyl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro oder Trifluormethyl substituiertes Alkinyl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen und/oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder für gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen und/oder Trifluormethyl substituiertes Arylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen steht und

R² für gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Cyan, Nitro und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkenyloxy mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Cyano, Trifluormethyl substituiertes Alkinyloxy mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, 1,2-Dioxomethylen, Halogen, Cyan, Nitro und/oder Trifluormethyl substituiertes Phenoxy oder für gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, 1,2-Dioxomethylen, Halogen, Cyano, Nitro und/oder Trifluormethyl substituiertes Arylalkoxy mit

insgesamt 7 bis 15 Kohlenstoffatomen steht oder für gegebenenfalls durch C_1-C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyano und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkenylthio mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, oder für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkynylthio mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Halogen und/oder Trifluormethyl substituiertes Phenylthio oder für gegebenenfalls durch C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Halogen und/oder Trifluormethyl substituiertes Arylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen steht oder für den $-NR^3R^4$ -Rest steht, worin

R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder für gegebenenfalls durch C_1-C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyan, Nitro und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für gegebenenfalls durch Halogen, Cyan und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkenyl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch C_1-C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyano und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkynyl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch C_1-C_4 -Alkyl

C_1-C_4 -Alkyloxy, Halogen, Cyano, Nitro und/oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder für gegebenenfalls durch C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkyloxy, 1,2-Dioxomethylen, Halogen, Cyan, Nitro und/oder Trifluormethyl substituiertes Arylalkyl mit insgesamt 7 bis 10 Kohlenstoffatomen stehen oder worin R^3 und R^4 gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, gegebenenfalls über Sauerstoff oder Schwefel einen gegebenenfalls durch C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Halogen und/oder Trifluormethyl substituierten heterocyclischen Ring mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen bilden.

3. Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

R für gegebenenfalls durch Methoxy, Fluor, Chlor, Cyano und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Methoxy, Fluor, Chlor, Cyano und/oder Trifluormethyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen steht und

R^1 für gegebenenfalls durch Methoxy, Fluor, Chlor, Cyano und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Methoxy, Fluor, Chlor, Cyan und/oder Trifluormethyl substituiertes

Alkenyl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Methoxy, Fluor, Chlor, Cyano und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkynyl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Methyl, Methoxy, Chlor und/oder Trifluormethyl substituiertes Arylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen steht und

R² für gegebenenfalls durch Methoxy, Fluor, Chlor, Cyano, Nitro und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Methoxy, Fluor, Chlor, Cyano, Nitro und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkenyloxy mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Methoxy, Fluor, Chlor, Cyano, Nitro und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkinoxy mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Methoxy, 2'.3'-Dioxomethylen, 3'.4'-Dioxomethylen, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro und/oder Trifluormethyl substituiertes Phenoxy oder für gegebenenfalls durch Methoxy, 2'.3'-Dioxomethylen, 3'.4'-Dioxomethylen, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro und/oder Trifluormethyl substituiertes Arylalkyloxy mit insgesamt 7 bis 10 Kohlenstoffatomen steht oder für einen gegebenenfalls durch Methoxy, Fluor, Chlor, Cyano und/oder Trifluormethyl substituierten geradkettigen oder verzweigten Alkylthioest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für einen gegebenenfalls durch

Halogen, Cyan und/oder Trifluormethyl substituierten Alkenylthioest mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, oder für einen gegebenenfalls durch Chlor, Cyan und/oder Trifluormethyl substituierten Alkynylthioest mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen der für einen gegebenenfalls durch Methyl, Methoxy, Chlor und/oder Trifluormethyl substituierten Phenylthioest, oder für einen gegebenenfalls durch Methyl, Methoxy, Chlor und/oder Trifluormethyl substituierten Arylalkylrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen steht oder für den Rest $-NR^3R^4$ steht, worin

R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und für gegebenenfalls durch Methoxy, Fluor, Chlor, Cyano und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Chlor, Cyano und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkenyl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Methoxy, Chlor, Cyano und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkynyl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Methyl, Methoxy, Chlor, Cyano, Nitro und/oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder für gegebenenfalls durch Methyl, Methoxy, 1,2-Dioxomethylen, Chlor, Cyano, Nitro und/oder Trifluormethyl substituiertes Arylalkyl mit insgesamt 7 bis 10 Kohlenstoffatomen stehen

oder worin R^3 und R^4 gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, gegebenenfalls über Sauerstoff oder Schwefel einen gegebenenfalls durch Methyl substituierten heterocyclischen Ring mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen bilden.

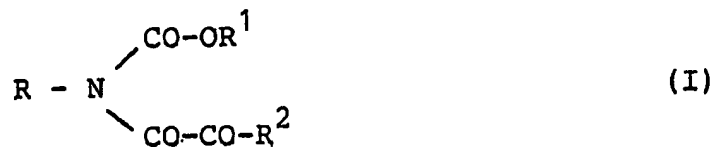
4. Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

R für Methyl oder Neopentyl,

R^1 für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Allyl oder Propargyl und

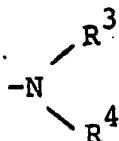
R^2 für Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Allyloxy, Propargyloxy, Methylamino, Dimethylamino, Ethylamino, Diethylamino, Propylamino, Dipropylamino, Butylamino, Dibutylamino, Allylamino, Diallylamino, Propargylamino, N-Methyl-N-propargylamino, Methylthio oder Butylthio stehen.

5. Verfahren zur Herstellung von Carbamidsäureestern der allgemeinen Formel (I)



in welcher

- R für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht und
- R¹ für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl und Arylalkyl steht und
- R² für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkoxy, Alkenoxy, Alkinoxy, Aryloxy, Arylalkoxy, Alkylthio, Alkenylthio, Alkynylthio, Arylthio oder Arylalkylthio steht, oder für einen Aminorest der allgemeinen Formel (Ia)



(Ia)

in welcher

R³ und R⁴ gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl oder Arylalkyl stehen oder in welcher

R³ und R⁴ gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, gegebenenfalls über ein weiteres Heteroatom einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus bilden und

wobei stets entweder R^1 für einen gegebenenfalls substituierten Alkinylrest steht oder R^2 für einen gegebenenfalls substituierten Alkinyloxyrest steht,

dadurch gekennzeichnet, daß man Chloroxalylcarbamidsäureester der allgemeinen Formel (II)



in welcher

R und R^1 die oben angegebene Bedeutung haben und R^5 für Halogen, vorzugsweise für Chlor steht, mit Nukleophilen der allgemeinen Formel (III)



in welcher R^2 die oben angegebene Bedeutung hat, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels bei Temperaturen zwischen etwa -30 und 120°C umgesetzt.

6. Verwendung der Carbamidsäureester der allgemeinen Formel (I), gemäß Anspruch 1 oder 5, als Synergisten in Schädlingsbekämpfungsmitteln.

7. Schädlingsbekämpfungsmittel, welche wenigstens einen Carbamidsäureester der allgemeinen Formel gemäß Anspruch 1 oder 5 als Synergisten enthalten.
8. Verwendung der Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß Anspruch 7 zur Bekämpfung von Schädlingen, vorzugsweise Arthropoden.
9. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man wenigstens einen Carbamidsäureester der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder 5, mit wenigstens einem Arthropodizid und Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls Formulierungshilfsmitteln, wie oberflächenaktiven Stoffen, vermischt.
10. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß Anspruch 7 auf die Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

06. 04. 83

Patente, Marken und Lizenzen S/m-c

Ia/III

Carbamidsäureester

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Carbamidsäureester. Verfahren zur ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel, vorzugsweise zur Bekämpfung von Arthropoden, insbesondere von Insekten, Milben und Spinnentieren.

Synergistische Mischungen von insektiziden Wirkstoffen, z.B. von Pyrethroiden mit bestimmten Methylendioxyphenyl-Derivaten, z.B. Piperonylbutoxid als Synergisten sind bereits bekannt geworden (vgl. z.B. K. Naumann, Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Springer-Verlag Berlin, Band 7 (1981), Seiten 3-6). Ferner sind bestimmte N-Arylcarbamidsäurealkinylester (vgl. DE-A-20 41 986) und spezielle N-Alkyl-carbamidsäure-alkinylester (vgl. BE-A-633 594) als Synergisten beschrieben worden. Unter den Bedingungen der praktischen Anwendung ist die Wirksamkeit solcher Präparate jedoch nicht immer voll befriedigend.

Es wurden die neuen Carbamidsäureester der allgemeinen Formel (I)



in welcher

R für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht und

R¹ für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl und Arylalkyl steht und

R² für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkoxy, Alkenoxy, Alkinoxy, Aryloxy, Arylalkoxy, Alkylthio, Alkenylthio, Alkynylthio, Arylthio oder Arylalkylthio steht, oder für einen Aminorest der allgemeinen Formel (Ia)



in welcher

R³ und R⁴ gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes

Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl oder Arylalkyl stehen
oder in welcher

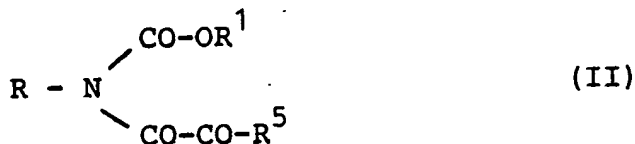
R^3 und R^4 gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches
sie gebunden sind, gegebenenfalls über ein weiteres
Heteroatom einen gegebenenfalls substituierten He-
terocyclus bilden und

wobei stets entweder R^1 für einen gegebenenfalls substi-
tuierten Alkynylrest steht oder R^2 für einen gegebenen-
falls substituierten Alkynyloxyrest steht, gefunden.

Weiterhin wurde gefunden, daß die Verbindungen der For-
mel (I) als Synergisten in Schädlingsbekämpfungsmitteln
verwendet werden können, welche zusätzlich Arthropozide,
welche vorzugsweise gegen Insekten und Spinnentiere,
insbesondere gegen Insekten wirksame Stoffe enthalten.
Die Verbindungen der Formel (I) weisen selbst keine
arthropodiziden Eigenschaften auf.

Als Arthropodizide (gegen Arthropoden wirksame Stoffe)
kommen praktisch alle üblichen Wirkstoffe in Frage
(vgl. z.B. K.H. Büchel, Pflanzenschutz- und Schädlings-
bekämpfungsmittel, Thieme Verlag, Stuttgart, 1977 und
Farm Chemicals Handbook, 1979, Meister Publishing Co,
Willoughby, 1979).

Weiterhin wurde gefunden, daß man die Carbamidsäure-
ester der allgemeinen Formel (I) erhält, wenn man Chlor-
oxalylcarbamidsäureester der allgemeinen Formel (II)



in welcher R und R¹ die oben angegebene Bedeutung haben und R⁵ für Halogen, vorzugsweise für Chlor steht, mit Nukleophilen der allgemeinen Formel (III)



in welcher R² die oben angegebene Bedeutung hat, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels bei Temperaturen zwischen etwa -30 und 120°C umgesetzt.

Als gegebenenfalls substituiertes Alkyl R steht gegebenenfalls substituiertes, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit vorzugsweise 1- 20, insbesondere 1 - 12, besonders bevorzugt 1 - 8 und ganz besonders bevorzugt 1 - 5 Kohlenstoffatomen.

Beispielhaft seien gegebenenfalls substituierte Alkylreste der Reihe Methyl, Ethyl, n- und iso-Propyl, n-, iso- und tert.-Butyl, Neopentyl, Hexyl, Dodecyl genannt. Bevorzugt sind die Alkylreste R unsubstituiert. Besonders bevorzugt sind Methyl und Neopentyl.

Als gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl R steht gegebenenfalls substituiertes mono-, bi- und tricyclisches

Cycloalkyl mit vorzugsweise 3 bis 10, insbesondere 3 bis 8 und besonders bevorzugt 3, 5 oder 6 Kohlenstoffatomen. Beispielhaft seien gegebenenfalls substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Bicyclo[2,2,1]-heptyl, Bicyclo[2,2,2]-octyl und Adamantyl genannt. Bevorzugt sind die Cycloalkylreste R unsubstituiert. Besonders bevorzugt sind Cyclopentyl und Cyclohexyl.

Als gegebenenfalls substituiertes Alkyl R¹ steht gegebenenfalls substituiertes geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit vorzugsweise 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Beispielhaft seien gegebenenfalls substituiertes Methyl, Ethyl, n- und iso-Propyl und n-, iso- und tert.-Butyl genannt. Bevorzugt sind die Alkylreste R¹ unsubstituiert.

Als gegebenenfalls substituiertes Alkenyl R¹ steht gegebenenfalls substituiertes geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit vorzugsweise 3 bis 12, insbesondere 3 bis 8, und besonders bevorzugt 3 bis 5 Kohlenstoffatomen. Beispielhaft seien gegebenenfalls substituiertes 2-Propenyl, i-Butenyl und 3-Pentenyl genannt. Bevorzugt sind die Alkenylreste R¹ unsubstituiert.

Als gegebenenfalls substituiertes Alkynyl R¹ steht gegebenenfalls substituiertes geradkettiges oder verzweigtes Alkynyl mit vorzugsweise 3 bis 12, insbesondere 3 bis 8 und besonders bevorzugt 3 bis 5 Kohlenstoffatomen. Beispielhaft seien gegebenenfalls substituiertes Propargyl, 2-Butinyl, 1,1-Dimethyl-propargyl, 1-iso-

Propyl-propargyl und 5-hexinyl genannt. Bevorzugt sind die Alkinylreste R^1 unsubstituiert. Besonders bevorzugt ist der Propargylrest.

Als gegebenenfalls substituiertes Aryl R^1 stehen vorzugsweise gegebenenfalls substituiertes Phenyl und Naphthyl. Vorzugsweise sind die Arylreste R^1 unsubstituiert. Besonders bevorzugt ist Phenyl.

Als gegebenenfalls substituiertes (im Arylteil und/oder Alkylteil) Arylalkyl R^1 steht gegebenenfalls substituiertes geradkettiges oder verzweigtes Arylalkyl mit vorzugsweise insgesamt 7 bis 20, insbesondere 7 bis 15 und besonders bevorzugt 7 bis 10 Kohlenstoffatomen. Beispielfhaft seien gegebenenfalls substituiertes Benzyl, Phenylethyl, 2-Phenyl-2-methyl-ethyl, Phenylpropyl, genannt. Vorzugsweise sind die Arylalkylreste R^1 unsubstituiert. Besonders bevorzugt ist der Benzylrest.

Als gegebenenfalls substituiertes Alkoxy R^2 steht gegebenenfalls substituiertes geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy mit vorzugsweise 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Beispielfhaft seien gegebenenfalls substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- und iso-Propoxy und n-, iso- und tert.-Butoxy genannt. Bevorzugt sind die Alkoxyreste R^2 unsubstituiert.

Als gegebenenfalls substituiertes Alkenyloxy R^2 steht gegebenenfalls substituiertes geradkettiges oder verzweigtes Alkenyloxy mit vorzugsweise 3 bis 12, insbe-

besondere 3 bis 8, und besonders bevorzugt 3 bis 5 Kohlenstoffatomen. Beispielhaft seien gegebenenfalls substituiertes 2-Propenyloxy, i-Butenyloxy und 3-Pentenyl-oxy genannt. Bevorzugt sind die Alkenyloxyreste R^2 unsubstituiert.

Als gegebenenfalls substituiertes Alkinyloxy R^2 steht gegebenenfalls substituiertes geradkettiges oder verzweigtes Alkinyloxy mit vorzugsweise 3 bis 12, insbesondere 3 bis 8 und besonders bevorzugt 3 bis 5 Kohlenstoffatomen. Beispielhaft seien gegebenenfalls substituiertes Propargyloxy, 2-Butinyloxy, 1,1-Dimethyl-propargyloxy, 1-iso-Propyl-propargyloxy, 5-Hexinyloxy genannt. Bevorzugt sind die Alkinylreste R^2 unsubstituiert. Besonders bevorzugt ist der Propargyloxyrest.

Als gegebenenfalls substituiertes Aryloxy R^2 stehen vorzugsweise gegebenenfalls substituiertes Phenyloxy und Naphthyloxy. Vorzugsweise sind die Aryloxyreste R^2 unsubstituiert. Besonders bevorzugt ist Phenyloxy.

Als gegebenenfalls substituiertes (im Arylteil und/oder Alkylteil) Arylalkyloxy R^2 steht gegebenenfalls substituiertes geradkettiges oder verzweigtes Arylalkyloxy mit vorzugsweise insgesamt 7 bis 20, insbesondere 7 bis 15 und besonders bevorzugt 7 bis 10 Kohlenstoffatomen. Beispielhaft seien gegebenenfalls substituiertes Benzyl-oxy, Phenethyloxy, 2-Phenyl-2-methyl-ethoxy-, Phenyl-propoxy genannt. Vorzugsweise sind die Arylalkyloxyreste R^2 unsubstituiert. Besonders bevorzugt ist der Benzyl-oxyrest.

Als gegebenenfalls substituiertes Alkyl R^3 bzw. R^4 steht gegebenenfalls substituiertes geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit vorzugsweise 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Beispielhaft seien gegebenenfalls substituiertes Methyl, Ethyl, n- und iso-Propyl und n-, iso- und tert.-Butyl genannt. Bevorzugt sind die Alkylreste R^3 bzw. R^4 unsubstituiert.

Als gegebenenfalls substituiertes Alkenyl R^3 bzw. R^4 steht gegebenenfalls substituiertes geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit vorzugsweise 3 bis 12, insbesondere 3 bis 8, und besonders bevorzugt 3 bis 5 Kohlenstoffatomen. Beispielhaft seien gegebenenfalls substituiertes 2-Propenyl, i-Butenyl und 3-Pentenyl genannt. Bevorzugt sind die Alkenylreste R^3 bzw. R^4 unsubstituiert.

Als gegebenenfalls substituiertes Alkynyl R^3 bzw. R^4 steht gegebenenfalls substituiertes geradkettiges oder verzweigtes Alkynyl mit vorzugsweise 3 bis 12, insbesondere 3 bis 8 und besonders bevorzugt 3 bis 5 Kohlenstoffatomen. Beispielhaft seien gegebenenfalls substituiertes Propargyl, 2-Butinyl, 1,1-Dimethyl-propargyl 1-iso-Propyl-propargyl, 5-Hexinyl genannt. Bevorzugt sind die Alkynylreste R^3 bzw. R^4 unsubstituiert. Besonders bevorzugt ist der Propargylrest.

Als gegebenenfalls substituiertes Aryl R^3 bzw. R^4 stehen vorzugsweise gegebenenfalls substituiertes Phenyl und Naphthyl. Vorzugsweise sind die Arylreste R^3 bzw. R^4 unsubstituiert. Besonders bevorzugt ist Phenyl.

Als gegebenenfalls substituiertes (im Arylteil und/oder Alkylteil) Arylalkyl R^3 bzw. R^4 steht gegebenenfalls substituiertes geradkettiges oder verzweigtes Arylalkyl mit vorzugsweise insgesamt 7 bis 20, insbesondere 7 bis 15 und besonders bevorzugt 7 bis 10 Kohlenstoffatomen. Beispielhaft seien gegebenenfalls substituiertes Benzyl, Phenylethyl, 2-Phenyl-2-methyl-ethyl, Phenylpropyl genannt. Vorzugsweise sind die Arylalkylreste R^3 bzw. R^4 unsubstituiert. Besonders bevorzugt ist der Benzylrest.

Ferner können die Reste R^3 und R^4 für Wasserstoff stehen oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, gegebenenfalls über ein weiteres Heteroatom einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus aus vorzugsweise 3 bis 8, insbesondere 4 bis 7 und besonders bevorzugt 5 bis 6 Ringgliedern bilden. Als weiteres Heteroatom kommt Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel in Frage. Beispielhaft seien als Heterocyclen gegebenenfalls substituiertes Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino und Thiomorpholino genannt. Vorzugsweise sind die Heterocyclen unsubstituiert. Besonders bevorzugt sind die Pyrrolidino-, Piperidino- und Morpholinoreste.

Als gegebenenfalls substituiertes Alkylthio R^2 steht gegebenenfalls substituiertes geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit vorzugsweise 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Beispielhaft seien gegebenenfalls substituiertes Methylthio, Ethylthio, n- und iso-Propylthio und n-, iso- und tert.-Butylthio genannt. Bevorzugt sind die Alkylthioreste R^2 unsubstituiert.

Als gegebenenfalls unsubstituiertes Alkenylthio R^2 steht gegebenenfalls substituiertes geradkettiges oder verzweigtes Alkenylthio mit vorzugsweise 3 bis 12, insbesondere 3 bis 8 und besonders bevorzugt 3 bis 5 Kohlenstoffatomen. Beispielfhaft seien gegebenenfalls substituiertes 2-Propenylthio, i-Butenylthio genannt. Bevorzugt sind die Alkenylthioester unsubstituiert.

Als gegebenenfalls substituiertes Alkinylthio R^2 steht gegebenenfalls substituiertes geradkettiges oder verzweigtes Alkinylthio mit vorzugsweise 3 bis 12, insbesondere 3 bis 8 und besonders bevorzugt 3 bis 5 Kohlenstoffatomen. Beispielfhaft seien gegebenenfalls substituiertes Propargylthio, 2-Butinylthio und 1,1-Dimethylpropargylthio genannt. Bevorzugt sind die Alkinylthioester R^2 unsubstituiert. Besonders bevorzugt ist der Propargylthioester.

Als gegebenenfalls substituiertes Arylthio R^2 stehen vorzugsweise gegebenenfalls substituiertes Phenylthio und Naphthylthio. Vorzugsweise sind die Arylthioester R^2 unsubstituiert. Besonders bevorzugt ist Phenylthio.

Als gegebenenfalls substituiertes (im Arylteil und/oder Alkylteil) Arylalkylthio R^2 steht gegebenenfalls substituiertes geradkettiges oder verzweigtes Arylalkylthio mit vorzugsweise insgesamt 7 bis 20, insbesondere 7 bis 15 und besonders bevorzugt 7 bis 10 Kohlenstoffatomen. Beispielfhaft seien gegebenenfalls substituiertes Benzylthio, Phenethylthio, 2-Phenyl-2-methyl-ethylthio,

Phenylpropylthio genannt. Vorzugsweise sind die Aralkylthioester R^2 unsubstituiert. Besonders bevorzugt ist der Benzylthioester.

Die in der Definition R, R^1 , R^2 , R^3 und R^4 genannten substituierten Reste können einen oder mehrere, vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 gleiche oder verschiedene Substituenten tragen. Als Substituenten seien beispielhaft aufgeführt:

Alkyl mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 bis 2 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl-, n-Propyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Alkoxy mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy, Ethoxy, n- und iso-Propyloxy und n-, iso- und tert.-Butyloxy; Alkylthio mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methylthio, Ethylthio, n- und iso-Propylthio und n-, iso- und tert.-Butylthio; Halogenalkyl mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Halogenatomen, wobei die Halogenatome gleich oder verschieden sind und als Halogenatome, vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Fluor stehen, wie Trifluormethyl; Halogen, vorzugsweise Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere Chlor und Brom; Cyano; Nitro; Alkoxycarbonyl mit vorzugsweise 2 bis 4, insbesondere 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, wie Methoxycarbonyl und Ethoxycarbonyl und Phenoxybenzyloxy-carbonyl. Im Falle von Arylteilen enthaltenden Resten

können die Arylteile, z.B. die Phenylringe auch durch Alkylendioxygruppen substituiert sein, welche vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatome enthalten und durch 1 bis 4 gleiche oder verschiedene Halogenatome (Fluor, Chlor, Brom, Iod) substituiert sein können.

Bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in welcher

R für einen gegebenenfalls durch C_1-C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyan, Nitro und/oder Trifluormethyl substituierten Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder für einen gegebenenfalls durch C_1-C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro und/oder Trifluormethyl substituierten Cycloalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen steht und

R^1 für gegebenenfalls durch C_1-C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch C_1-C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkenyl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch C_1-C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro oder Trifluormethyl substituiertes Alkynyl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Halogen und/oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder für gegebenenfalls durch C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Halogen

und/oder Trifluormethyl substituiertes Arylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen steht und

R² für gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkenyloxy mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Cyano, Trifluormethyl substituiertes Alkinyloxy mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, 1,2-Dioxomethylen, Halogen, Cyano, Nitro und/oder Trifluormethyl substituiertes Phenoxy oder für gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, 1,2-Dioxomethylen, Halogen, Cyano, Nitro und/oder Trifluormethyl substituiertes Arylalkoxy mit insgesamt 7 bis 15 Kohlenstoffatomen steht oder für gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Cyano und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkenylthio mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkinylthio mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen und/oder Trifluormethyl substituiertes Phenylthio oder für gegebenenfalls durch

C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen und/oder Trifluormethyl substituiertes Arylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen steht oder für den $-NR^3R^4$ -Rest steht, worin

R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder für gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyan, Nitro und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für gegebenenfalls durch Halogen, Cyan und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkenyl mit 3 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder für gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyano und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkynyl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkyloxy, Halogen, Cyano, Nitro und/oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder für gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkyloxy, 1,2-Dioxomethylen, Halogen, Cyan, Nitro und/oder Trifluormethyl substituiertes Arylalkyl mit insgesamt 7 bis 10 Kohlenstoffatomen stehen oder worin R^3 und R^4 gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, gegebenenfalls über Sauerstoff oder Schwefel einen gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen und/oder Trifluormethyl substituierten heterocyclischen Ring mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen bilden.

Bevorzugt sind insbesondere die Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in welcher

R für gegebenenfalls durch Methoxy, Fluor, Chlor, Cyano und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Methoxy, Fluor, Chlor, Cyano und/oder Trifluormethyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen steht und

R¹ für gegebenenfalls durch Methoxy, Fluor, Chlor, Cyano und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Methoxy, Fluor, Chlor, Cyan und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkenyl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Methoxy, Fluor, Chlor, Cyano und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkinyl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Methyl, Methoxy, Chlor und/oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder für gegebenenfalls durch Methyl, Methoxy, Chlor und/oder Trifluormethyl substituiertes Arylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen steht und

R² für gegebenenfalls durch Methoxy, Fluor, Chlor, Cyano, Nitro und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Methoxy, Fluor, Chlor, Cyano, Nitro und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkenyloxy mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls

durch Methoxy, Fluor, Chlor, Cyano, Nitro und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkinoxy mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Methoxy, 2'.3'-Dioxomethylen, 3'.4'-Dioxomethylen, Fluor, Chlor, Bro, Cyano, Nitro und/oder Trifluormethyl substituiertes Phenoxy oder für gegebenenfalls durch Methoxy, 2'.3'-Dioxomethylen, 3'.4'-Dioxomethylen, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro und/oder Trifluormethyl substituiertes Arylalkyloxy mit insgesamt 7 bis 10 Kohlenstoffatomen steht oder für einen gegebenenfalls durch Methoxy, Fluor, Chlor, Cyan und/oder Trifluormethyl substituierten geradkettigen oder verzweigten Alkylthioest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für einen gegebenenfalls durch Halogen, Cyan und/oder Trifluormethyl substituierten Alkenylthioest mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder für einen gegebenenfalls durch Chlor, Cyan und/oder Trifluormethyl substituierten Alkinylrest mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder für einen gegebenenfalls durch Methyl, Methoxy, Chlor und/oder Trifluormethyl substituierten Phenylthioest oder für einen gegebenenfalls durch Methyl, Methoxy, Chlor und/oder Trifluormethyl substituierten Arylalkylrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen steht oder für den Rest $-NR^3R^4$ steht, worin

R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und für gegebenenfalls durch Methoxy, Fluor, Chlor, Cyano und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für

gegebenenfalls durch Chlor, Cyano und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkenyl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Methoxy, Chlor, Cyano und/oder Trifluormethyl substituiertes Alkynyl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Methyl, Methoxy, Chlor, Cyano, Nitro und/oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder für gegebenenfalls durch Methyl, Methoxy, 1,2-Dioxomethylen, Chlor, Cyano, Nitro und/oder Trifluormethyl substituiertes Arylalkyl mit insgesamt 7 bis 10 Kohlenstoffatomen stehen und worin R^3 und R^4 gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, gegebenenfalls über Sauerstoff oder Schwefel einen gegebenenfalls durch Methyl substituierten heterocyclischen Ring mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen bilden.

Ganz besonders bevorzugt sind die Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in welcher

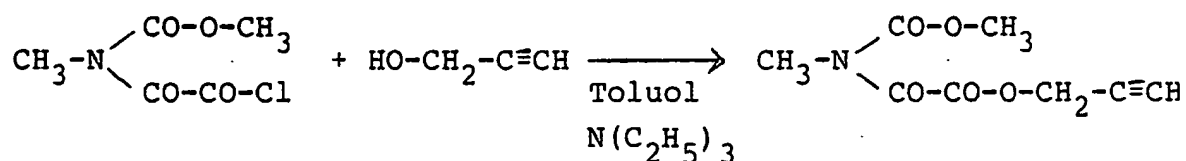
R für Methyl oder Neopentyl,

R^1 für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Allyl oder Propargyl und

R^2 für Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Allyloxy, Propargyloxy, Methylamino, Dimethylamino, Ethylamino, Diethylamino, Propylamino, Dipropylamino, Butylamino, Dibutylamino, Allylamino, Diallylamino,

Propargylamino, N-Methyl-N-propargylamino, Methylthio oder Butylthio stehen.

Verwendet man beispielsweise N-Methoxycarbonyl-N-methyloxamidsäurechlorid und Propargylalkohol als Ausgangsstoffe, so kann die Reaktion dieser Verbindung durch das folgende Formelschema skizziert werden:



Das erfindungsgemäße Verfahren kann ohne Verdünnungsmittel oder in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels durchgeführt werden. Als Verdünnungsmittel sind Kohlenwasserstoffe wie z.B. Hexan, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie z.B. Methylenchlorid, aromatische Verbindungen wie z.B. Toluol, Ketone wie z.B. Aceton, Nitrile wie z.B. Acetonitril oder Gemische dieser Verdünnungsmittel geeignet.

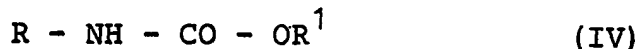
Dem Reaktionsgemisch setzt man vorteilhafterweise ein Säurebindemittel zu. Hierzu sind anorganische Basen wie Kaliumcarbonat oder tertiäre organische Basen, wie z.B. Triethylamin, Benzyl dimethylamin oder Pyridin und Chinolin geeignet. Bei den Umsetzungen mit Nukleophilen der allgemeinen Formel (III) mit $\text{R}^2 = \text{-NR}^3\text{R}^4$ können auch diese als Basen eingesetzt werden.

Die Reaktionstemperatur kann in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0 und 100°, vorzugsweise zwischen 5 und 90°C.

Die Mengenverhältnisse der Ausgangsstoffe können im üblichen Rahmen variiert werden. Die jeweils angegebenen molaren Mengen müssen nicht genau eingehalten werden, sondern können nach oben oder unten abweichen. Vorzugsweise werden etwa molare Mengen an Ausgangsverbindungen und Basen eingesetzt.

Die Umsetzungen werden üblicherweise unter Normaldruck durchgeführt. Aber auch die Versuchsführung bei Über- oder Unterdruck kann Vorteile bieten.

Die Verbindungen der Formel (II) sind zum Teil neu und können nach bekannten Verfahren und Methoden (beispielsweise nach dem in der US-Patentschrift 3 539 618 angegebenen Verfahren) hergestellt werden, indem man Carbamidsäureester der Formel (IV)



in welcher

R und R¹ die weiter oben angegebene Bedeutung haben, mit (z.B. der molaren Menge) Oxalylhalogenid, vorzugsweise Oxalylchlorid, in einem inerten Lösungsmittel (z.B. Toluol) bei erhöhter Temperatur (z.B. 50 bis 120°C) um-

setzt und das erhaltene Produkt in üblicher Weise isoliert (z.B. durch Destillation).

Die Carbamidsäureester der Formel (IV) können in üblicher Weise nach an sich bekannten Verfahren und Methoden hergestellt werden (vgl. z.B. Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller) 4. Auflage, Band VIII, 5 (1952) S. 141ff).

Die Verbindungen der Formel (III) sind zum größten Teil käuflich und/oder können nach an sich bekannten Methoden und Verfahren in üblicher Weise hergestellt werden.

Die neuen Carbamidsäureester der allgemeinen Formel (I) weisen in Mischung mit Arthropodiziden beliebiger Konstitution starke synergistische Wirkungen auf, welche ihre Verwendung als bzw. in Schädlingsbekämpfungsmittel(n) ermöglicht.

Bevorzugt werden die neuen Carbamidsäureester der allgemeinen Formel (I) zusammen mit den Arthropodiziden der Gruppen

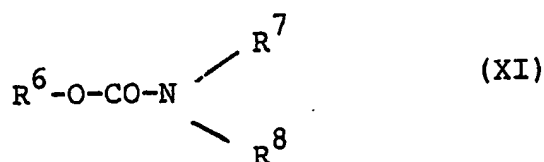
- 1) Carbamidsäureestern und/oder
- 2) Carbonsäureester einschließlich der natürlichen sowie synthetischen Pyrethroide und/oder

- 3) Phosphorverbindungen, wie Phosphorsäure- und Phosphorsäureestern, einschließlich der Thio- und Dithioverbindungen und/oder
- 4) Halogen-(cyclo)-alkanen, wie z.B. Hexachlorcyclohexan verwendet.

Überraschenderweise ist die Wirkung der neuen erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen gegen Arthropoden wesentlich höher als die Wirkung der Einzelkomponenten bzw. die Summe der Wirkungen der Einzelkomponenten. Die erfindungsgemäßen Carbamidsäureester zeigen außerdem ausgezeichnete synergistische Wirksamkeit nicht nur bei einer Wirkstoffklasse, sondern auch Wirkstoffen aus den verschiedensten chemischen Stoffgruppen.

Die synergistische Wirkung der Verbindungen der Formel (I) zeigt sich besonders bevorzugt bei (die Ziffern (V) bis (X) bleiben unbenutzt:

- 1) Carbamidsäureestern der Formel (XI)



in welcher

R^6 für einen gegebenenfalls substituierten carbocyclischen oder heterocyclischen aromatischen Rest oder für einen gegebenenfalls substi-

tuierten Oximrest steht (wobei die weiter unten erläuterten Reste R^6 bevorzugt werden),

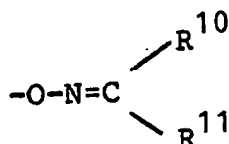
R^7 für C_1 - C_4 -Alkyl steht und

R^8 für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder für einen Rest Y steht, wobei

Y für den Rest $-CO-R^9$ steht, worin

R^9 für Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_3 - C_5 -Alkenoxy, C_3 - C_5 -Alkinoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkyl-amino, Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, C_1 - C_4 -Alkyl-hydroxylamino,

für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, Tri-fluormethyl, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylen-dioxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl substituiertes Phenoxy, Phenylthio oder Phenylamino, für 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl oder für den Rest



steht, worin

R^{10} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Di- C_1 - C_4 -alkyl-amino-carbonyl steht und

R^{11} für C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkylthio, Cyano- C_1-C_4 -alkylthio, C_1-C_4 -Alkylthio- C_1-C_4 -alkyl steht,

oder die beiden Reste R^{10} und R^{11} zusammen für gegebenenfalls durch Sauerstoff, Schwefel, SO oder SO_2 unterbrochenes C_2-C_8 -Alkandiyl stehen, oder

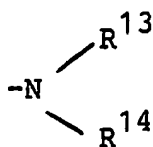
in welcher

Y für den Rest $-S_n(O)_m-R^{12}$ steht, worin

n für 1 oder 2 und

m für 0, 1 oder 2 stehen und

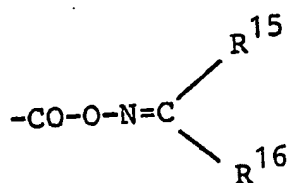
R^{12} für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1-C_4 -Alkyl, C_3-C_5 -Alkenyl, C_3-C_5 -Alkinyl oder C_3-C_6 -Cycloalkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, C_1-C_4 -Alkyl oder C_1-C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl, Benzyl oder Phenylethyl oder für den Rest



steht, worin

R^{13} für C_1-C_4 -Alkyl, C_3-C_5 -Alkenyl, C_3-C_5 -Alkinyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl oder Benzyl steht und

R^{14} für C_1-C_4 -Alkyl, C_3-C_5 -Alkenyl, C_3-C_5 -Alkynyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl, Benzyl, Phenylethyl, Halogen-carbonyl, Formyl, C_1-C_4 -Alkyl-carbonyl, C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyl, C_1-C_4 -Alkoxyphenoxy-carbonyl, C_3-C_5 -Alkinoxy-carbonyl, C_3-C_5 -Alkenoxycarbonyl, C_1-C_4 -Alkylthiocarbonyl, C_1-C_4 -Alkyl-amino-carbonyl, C_1-C_4 -Alkyl-hydroxylamino-carbonyl, C_1-C_{10} -Alkyl-phenoxy-carbonyl, Di- C_1-C_4 -alkyl-amino-carbonyl, Phenylthiocarbonyl, Phenoxy-carbonyl, 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyloxycarbonyl, für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, Tri-fluormethyl, C_1-C_{10} -Alkyl oder C_1-C_4 -Alkoxy substi-tuiertes Phenylsulfenyl, Phenylsulfinyl, Phenyl-sulfonyl oder Phenyl steht, oder für den Rest



steht, worin

R^{15} die oben für R^{10} angegebene Bedeutung und

R^{16} die oben für R^{11} angegebene Bedeutung hat,

wobei ferner im Rest $-\text{N}$ R^{13} R^{14} die Reste R^{13} und R^{14}

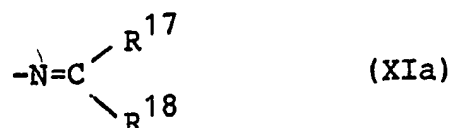
zusammen für eine gegebenenfalls durch Sauerstoff oder

Schwefel unterbrochene Kohlenwasserstoffkette mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen stehen, worin weiter R^{12} auch für den gleichen Rest stehen kann, an den der Rest $-S_n(O)_m-R^{12}$ gebunden ist.

Als Wirkstoffkomponenten ganz besonders bevorzugt sind Carbamidsäureester der Formel (XI), in welcher

R^6 für gegebenenfalls durch C_1-C_4 -Alkyl, C_2-C_4 -Alkenyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkoxy-methyl, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -Alkylthio-methyl, C_1-C_4 -Alkylamino, Di- $(C_1-C_4$ -alkyl)-amino, Di- $(C_3-C_4$ -alkenyl)-amino, Halogen, Dioxolanyl, Methylendioxy und/oder durch den Rest $-N=CNH(CH_3)_2$ substituierte Reste aus der Reihe Phenyl, Naphthyl, 2,3-Dihydro-7-benzofuranyl, Pyrazolyl oder Pyrimidinyl steht, oder in welcher

R^6 für einen Alkylidenaminorest der Formel (XIa)



steht, in welcher

R^{17} und R^{18} die oben für R^{10} bzw. R^{11} angegebene Bedeutung haben, und

R^7 für C_{1-4} -Alkyl steht und

R^8 für Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl (vorzugsweise für Wasserstoff) steht.

Als Beispiele für die Carbamidsäureester der Formel (XI) seien genannt: 2-Methyl-phenyl-, 2-Ethyl-phenyl-, 2-iso-Propyl-phenyl-, 2-sec-Butyl-phenyl-, 2-Methoxy-phenyl-, 2-Ethoxy-phenyl-, 2-iso-Propoxy-phenyl-, 4-Methyl-phenyl-, 4-Ethyl-phenyl-, 4-n-Propyl-phenyl-, 4-Methoxy-phenyl-, 4-Ethoxy-phenyl-, 4-n-Propoxy-phenyl-, 3,4,5-Trimethyl-phenyl-, 3,5-Dimethyl-4-methylthio-phenyl-, 3-Methyl-4-dimethylaminophenyl-, 2-Ethylthiomethyl-phenyl-, 1-Naphthyl-, 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl, 2,3-(Dimethyl-methylen-dioxy)-phenyl-, 2-(4,5-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)-phenyl-, 1-Methylthio-ethyliden-amino-, 2-Methylthio-2-methylpropylidenamino-, 1-(2-Cyano-ethylthio)-ethylidenamino- und 1-Methylthiomethyl-2,2-dimethyl-propylidenamino-N-methyl-carbamidsäureester.

Die synergistische Wirkung der Verbindungen der Formel (I) zeigt sich weiter bevorzugt bei

2) Carbonsäureestern der Formel (XII)



in welcher

R^{19} für einen offenkettigen oder cyclischen Alkylrest steht, der gegebenenfalls substituiert ist durch Halogen, Alkyl, Cycloalkyl, durch gegebenen-

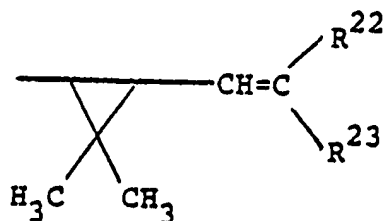
falls durch Halogen, Alkyl und/oder Alkoxy substituiertes Alkenyl, durch Phenyl oder Styryl, welche gegebenenfalls durch Halogen, gegebenenfalls Halogen-substituierte Reste aus der Reihe Alkyl, Alkoxy, Alkylendioxy und/oder Alkylthio substituiert sind, durch spirocyclisch verknüpftes, gegebenenfalls Halogen-substituiertes Cycloalk(en)yl, welches gegebenenfalls benzannelliert ist, in welcher weiter

R^{20} für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Alkynyl oder Cyano steht, und

R^{21} für einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Arylrest oder für einen Heterocyclus steht, oder zusammen mit R^{20} und dem Kohlenstoffatom, an das beide Reste gebunden sind, einen Cyclopentenonring bildet.

Ganz besonders als Wirkstoffkomponenten bevorzugt sind Carbonsäureester der Formel (XII), in welcher

R^{19} für den Rest



steht, worin

R^{22} für Wasserstoff, Methyl, Fluor, Chlor oder Brom und

R^{23} für Methyl, Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_2 -Fluoralkyl oder C_1 - C_2 -Chlorfluoralkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen und/oder gegebenenfalls Halogen-substituierte Reste der Reihe C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio und/oder C_1 - C_2 -Alkylendioxy substituiertes Phenyl steht, oder worin beide Reste R^{22} und R^{23} für C_2 - C_5 -Alkandiyl (Alkylen) stehen; oder in welcher

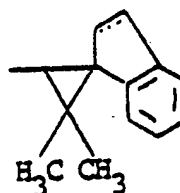
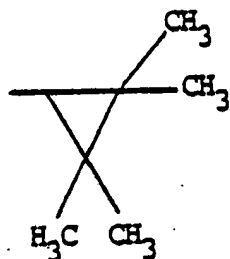
R^{19} für den Rest $-\text{CH}-\underset{\text{R}^{25}}{\overset{\text{R}^{24}}{\text{C}}}$ steht, worin

R^{24} für gegebenenfalls durch Halogen und/oder durch gegebenenfalls Halogen-substituierte Reste der Reihe C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio oder C_1 - C_2 -Alkylendioxy substituiertes Phenyl steht und

R^{25} für Isopropyl oder Cyclopropyl steht;

oder in welcher

R^{19} für einen der Reste



wobei die gepunkteten Linien mögliche Doppelbindungen andeuten sollen, oder für Methyl steht, und in welcher weiter

R^{20} für Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, Cyano oder Ethinyl steht und

R^{21} gegebenenfalls durch Halogen substituierte Reste der Reihe Phenyl, Furyl oder Tetrahydrophthalimido steht, wobei diese Reste ihrerseits substituiert sein können durch gegebenenfalls durch Halogen und/oder durch einen gegebenenfalls Halogen-substituierten Rest der Reihe C_1-C_4 -Alkyl, C_2-C_4 -Alkenyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_2-C_4 -Alkenoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_2 -Alkylendioxy, Phenoxy und/oder Benzyl, wobei R^{21} vorzugsweise für Pentafluorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, Phenoxyphenyl, welches in einem oder beiden Phenylringen durch Halogen substituiert sein kann oder für Tetrahydrophthalimido steht.

Weiter sind die natürlich vorkommenden Pyrethroide (wie Pyrethrum) als Carbonsäureester der Formel (XII) besonders bevorzugt.

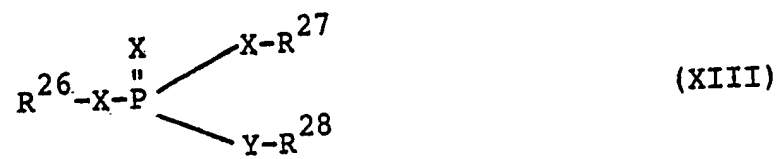
Als Beispiele für die Carbonsäureester der Formel (XII) seien genannt:

Essigsäure-(2,2,2-trichlor-1-(3,4-dichlor-phenyl)-ethyl)-ester, 2,2-Dimethyl-3-(2-methyl-propen-1-yl)-

cyclopropan-carbonsäure-(3,4,5,6-tetrahydro-phthalimido-methyl)-ester, 2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-carbonsäure-(3-phenoxy-benzyl)-ester, 2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-carbonsäure-(α -cyano-3-phenoxy-benzyl)-ester, 2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-carbonsäure-(α -cyano-4-fluor-3-phenoxy-benzyl)-ester, 2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-carbonsäure-(pentafluor-benzyl)-ester, 2,2-Dimethyl-3-(2,2-dibromvinyl)-cyclopropan-carbonsäure-(α -cyano-3-phenoxy-benzyl)-ester und 3-Methyl-2-(4-chlor-phenyl)-butansäure-(α -cyano-3-phenoxy-benzyl)-ester.

Weiter zeigt sich die synergistische Wirkung der Verbindungen der allgemeinen Formel I bevorzugt bei

- 3) Phosphorsäure- und Phosphonsäureestern der allgemeinen Formel (XIII)



in welcher

X jeweils für O oder S steht und

Y für O, S, -NH- oder für eine direkte Bindung zwischen dem zentralen P-Atom und R²⁸ steht und

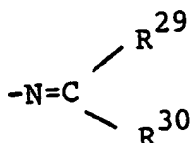
R^{26} und R^{27} gleich oder verschieden sind und für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aryl stehen,

R^{28} für Wasserstoff gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Aralkyl, Alkenyl, Dioxanyl oder einen Oximrest oder für den gleichen Rest steht, an den es gebunden ist.

Besonders bevorzugt sind Phosphorsäure- und Phosphonsäureester der Formel (XIII), in welcher

R^{26} und R^{27} gleich oder verschieden sind und für C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl stehen,

R^{28} für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, das gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxyl, Cyano, gegebenenfalls Halogen-substituiertes Phenyl, Carbamoyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfinyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkylmercapto, Alkoxycarbonyl, Alkylaminocarbonyl, letztere mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen, substituiert ist, für Alkenyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, das gegebenenfalls durch Halogen, gegebenenfalls Halogen-substituiertes Phenyl oder C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl substituiert ist, oder für den Rest der allgemeinen Formel (XIIIa)



(XIIIa)

wobei R^{29} und R^{30} die oben für R^{10} bzw. R^{11} angegebene Bedeutung besitzen, oder für Cyano oder Phenyl stehen, und in welcher

R^{28} ferner für Dioxanyl, das durch denselben Rest substituiert ist, an den R^{28} gebunden ist, oder R^{28} für den gleichen Rest, an den es gebunden ist, oder R^{28} für Phenyl, das gegebenenfalls durch Methyl, Nitro, Cyano, Halogen und/oder Methylthio substituiert ist steht und R^{28} außerdem besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylthiomethyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl und/oder Halogen-substituierte heteroaromatische Reste, wie Pyridinyl, Chinolinyl, Chinoxalinyll, Pyrimidinyl oder Benzo-1,2,4-triazinyl steht.

Im einzelnen seien genannt:

O,O-Dimethyl- bzw. O,O-Diethyl-O-(2,2-dichlor- bzw. 2,2-dibromvinyl)-phosphorsäureester,
O,O-Diethyl-O-(4-nitro-phenyl)-thionophosphorsäureester
O,O-Dimethyl-O-(3-methyl-4-methylthio-phenyl)-thionophosphorsäureester
O,O-Dimethyl-O-(3-methyl-4-nitro-phenyl)-thionophosphorsäureester,

O-Ethyl-S-n-propyl-O-(2,4-dichlorphenyl)-thionophosphorsäureester,
O-Ethyl-S-n-propyl-O-(4-methylthio-phenyl)-thionophosphorsäureester,
O,O-Dimethyl-S-(4-oxo-1,2,3-benzotriazin(3)yl-methyl)-thionothiolphosphorsäureester,
O-Methyl-O-(2-iso-propyl-6-methoxy-pyrimidin(4)yl)-thionomethanphosphonsäureester,
O,O-Diethyl-O-(2-iso-propyl-6-methyl-pyrimidin(4)yl)-thionophosphorsäureester,
O,O-Diethyl-O-(3-chlor-4-methyl-cumarin(7)yl)-thionophosphorsäureester,
O,O-Dimethyl-2,2,2-trichlor-1-hydroxy-ethan-phosphonsäureester,
O,O-Dimethyl-S-(methylaminocarbonyl-methyl)-thionophosphorsäureester.

Weiterhin zeigt sich die synergistische Wirkung der Verbindungen der allgemeinen Formel I bevorzugt bei

- 4) Halogen(cyclo)-alkanen, wie z.B. Hexachlorcyclohexan, 1,1,1-Trichlor-2,2-bis-(4-chlorphenyl)-ethan, 1,1,1-Trichlor-2,2-bis-(4-methoxyphenyl)-ethan und 1,1-Dichlor-2,2-bis-(4-ethylphenyl)-ethan.

Die Gewichtsverhältnisse der Synergisten und Wirkstoffe können in einem relativ großen Bereich variiert werden. Im allgemeinen werden die als Synergisten verwendeten Verbindungen der Formel (I) mit den übrigen Wirkstoffen

in Mischungsverhältnissen zwischen 1 : 100 und 100 : 1, vorzugsweise zwischen 1 : 5 und 5 : 1 (Gewichtsteile) eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen besitzen nicht nur eine schnelle knock-down-Wirkung, sondern bewirken auch die nachhaltige Abtötung der tierischen Schädlinge, insbesondere von Insekten und Milben, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie im Hygienebereich vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam.

Zu den tierischen Schädlingen, welche unter Verwendung der Verbindungen der Formel (I) bekämpft werden können, gehören beispielsweise:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*,
Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*,
Periplaneta americana, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp.

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp.

Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. Trichodectes spp.,
Damalinae spp.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Cimex lectularius,
Rhodnius prolixus, Triatoma spp.

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Myzus spp., und
Psylla spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Ephestia kuehniella
und Galleria mellonella.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum,
Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthos-
celides obtectus, Hylotrupes bejulus, Oryzaephilus
surinamensis, Sitophilus spp., Dermestes spp., Trogo-
derma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp.,
Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides,
Tribolium spp. und Tenebrio molitor.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Lasius spp.,
Monomorium pharaonis, Vespa spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles
spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp.,
Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp.,
Chrysomyia spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp.,
Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp. und
Tabanus spp.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla
cheopis, Ceratophyllus spp.

Aus der Ordnung der Arachnida z.B. Scorpio maurus,
Latrodectus mactans.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. Acarus siro, Argas
spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae,

Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp.,
Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes
spp., Sarcoptes spp.

Die Wirkstoffkombinationen aus den Verbindungen der
Formel (I) und den übrigen Wirkstoffen können in die
üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie
Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen,
Pulver, Stäubemittel, Schäume, Pasten, lösliche Pulver,
Aerosole, Suspensions-Emulsionskonzentrate, Wirkstoff-
imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinst-
verkapselungen in polymeren Stoffen, ferner in Formu-
lierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen,
-spiralen u.ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formu-
lierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise herge-
stellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffgemische mit
Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter
Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen
Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von
oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/
oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden
Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel
können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfs-
lösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungs-
mittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie

Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glykol, sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe: natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate: gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schäumerzeugende Mittel: nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykol-ether, Alkylsulfonate; als Dispergiermittel: z.B. Lignin-, Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe, und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoffkombination, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen erfolgt in Form ihrer handelsüblichen Formulierungen und/oder den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen.

Der gesamte Wirkstoffgehalt (einschließlich Synergist) der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,001 bis zu 100 Gew.-% Wirkstoffkombination, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 Gew.-% liegen.

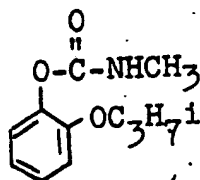
Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnen sich die Wirkstoffkombinationen durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

Anhand der folgenden Beispiele soll die Wirksamkeit der erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen der Formel (I) erläutert werden:

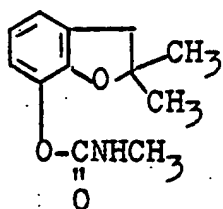
I. Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Wirkstoffe (Arthropodizide)

Kurzbezeichnung:



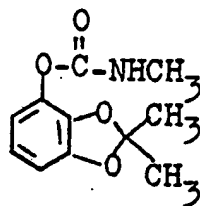
(Propoxur)

(A)



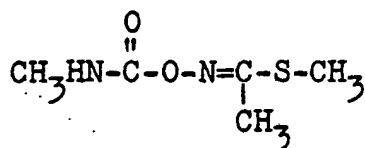
(Carbofuran)

(B)



(Bendiocarb)

(C)

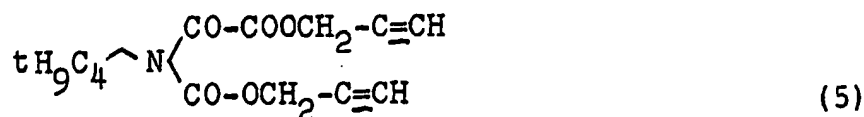
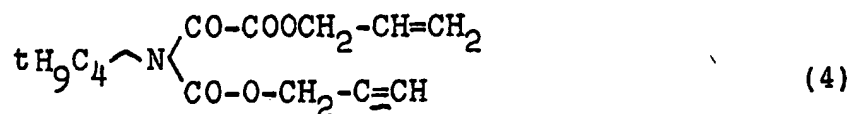
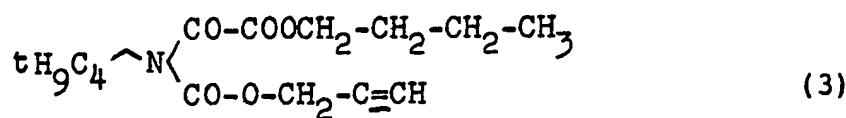
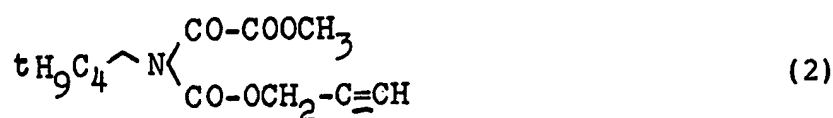
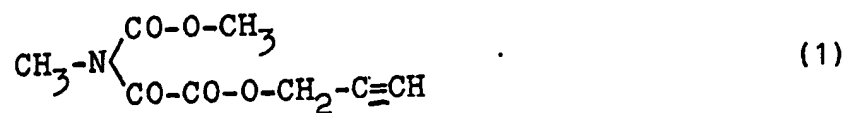


(Methomyl)

(D)

II. Beispiele von erfindungsgemäß verwendbaren Synergisten

Kurzbezeichnung:



Piperonylbutoxid (bekannt) (6)

Anmerkung: In den Formeln bedeutet " " die -CH₂-Gruppe.

III. Testdurchführung

LT₁₀₀-Test

Testtiere: *Musca domestica* Stamm Weymanns (gegen Carbamate und Phosphorsäureester resistent)

Lösungsmittel: Aceton

Von den Wirkstoffen, Synergisten und Gemischen aus Wirkstoffen und Synergisten werden Lösungen hergestellt und 2,5 ml davon in Petrischalen auf Filterpapier von 9,5 cm Durchmesser pipetiert. Das Filterpapier saugt die Lösungen auf. Die Petrischalen bleiben so lange offen stehen, bis das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist. Anschließend gibt man 25 Testtiere in die Petrischalen und bedeckt sie mit einem Glasdeckel.

Der Zustand der Tiere wird bis zu 6 Stunden fortlaufend kontrolliert. Es wird diejenige Zeit ermittelt, die für eine 100 %ige knock down-Wirkung erforderlich ist. Wird die LT₁₀₀ nach 6 Stunde nicht erreicht, wird der % Satz der knock down gegangenen Tiere festgestellt.

Konzentrationen der Wirkstoffe, Synergisten und Gemische und ihre Wirkungen gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor.

IV. Testergebnisse

LT₁₀₀-Test mit gegen Phosphorsäure und Carbamate resistenten weiblichen *Musca domestica* (Stamm Weymanns)

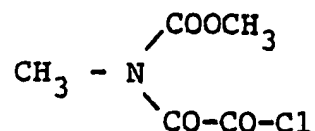
Wirkstoffe/Synergisten			Konzentrationen in %		LT 100 in Minuten	
			Wirkstoff + Synergist		oder nach 360' in %	
A			1,0		360' = 20 %	
B			1,0		360' = 60 %	
C			1,0		360' = 55 %	
D			0,2		360' = 70 %	
		1		1,0	360' = 0 %	
		2		1,0	360' = 0 %	
		3		1,0	360' = 0 %	
		4		1,0	360' = 0 %	
		5		1,0	360' = 5 %	
		6		1,0	360' = 0 %	
A	+	1	1,0	+	1,0	105'
A	+	2	0,04	+	0,04	150'
A	+	3	0,04	+	0,04	210'
A	+	4	0,04	+	0,04	180'
A	+	5	0,04	+	0,04	180'
A	+	6	1,0	+	1,0	210'
B	+	1	0,2	+	0,2	120'
B	+	2	0,008	+	0,008	150'
B	+	3	0,04	+	0,04	210'
B	+	4	0,04	+	0,04	105'
B	+	5	0,04	+	0,04	105'
B	+	6	1,0	+	1,0	360'

Wirkstoffe/Synergisten	Konzentrationen in %	LT 100 in Minuten
	Wirkstoff + Synergist	oder nach 360' in %

C	+	1	0,2	+	0,2	210'
C	+	2	0,04	+	0,04	150'
C	+	3	0,04	+	0,04	210'
C	+	4	0,04	+	0,04	210'
C	+	5	0,04	+	0,04	150'
C	+	6	1,0	+	1,0	360'
D	+	2	0,2	+	0,2	150'
D	+	3	0,2	+	0,2	180'
D	+	4	0,2	+	0,2	120'
D	+	5	0,2	+	0,2	180'
D	+	6	0,2	+	0,2	360' = 95 %

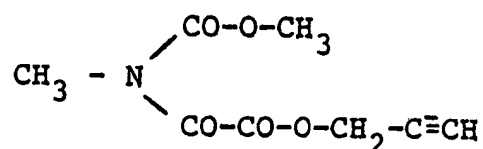
Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen soll anhand der folgenden Herstellungsbeispiele erläutert werden:

1.) N-Methoxycarbonyl-N-methyl-oxamidsäurechlorid



Zu 44,5 g (0,5 Mol) N-Methylcarbamidsäuremethylester in 250 ml Toluol werden 63 g (0,5 Mol) Oxalsäuredichlorid zugetropft und anschließend langsam bis zum Sieden erhitzt. Bei 38°C tritt Chlorwasserstoffentwicklung ein. Nach dem Abdestillieren des Toluols wird im Vakuum fraktioniert destilliert. Bei 120 - 122°C/28 mbar gehen 59 g gewünschtes Produkt über (66 % der Theorie). Reinheit nach GC: 96,5 %.

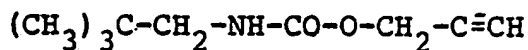
2.) N-Methoxycarbonyl-N-methyl-oxamidsäure-2-propinyloxyester (Verbindung 1)



Bei Raumtemperatur (ca. 20°C) werden 17,9 g (0,1 Mol) N-Methoxycarbonyl-N-methyl-oxamidsäurechlorid in 100 ml Toluol mit 5,6 g (0,1 Mol) Propargylalkohol versetzt und anschließend 10,1 g (0,1 Mol) Triethylamin zugetropft. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, die Toluolphase zweimal mit 10 ml Wasser gewaschen, über Natrium-

sulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Das gewünschte Produkt bleibt zurück in Form von 15 g farblosem Öl, 75 % der Theorie, n_D^{20} : 1,4729.

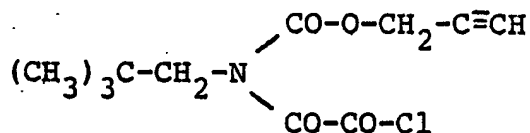
3.) N-Neopentylcarbamidsäure-2-propinylester



4520 g (40 Mol) Neopentylisocyanat mit 1 g Diazabicyclooctan (DABCO) werden auf 60°C erhitzt (10 l-Kolben) und dann während 1,5 Stunden mit 2240 g (40 Mol) Propargylalkohol versetzt. Nach Beendigung der Alkoholzugabe wird über IR-Spektren verfolgt, ob die Umsetzung vollständig ist. Nach Verschwinden der NCO-Bande (maximal 3 Stunden nachrühren bei 60°C) wird im HV destilliert.

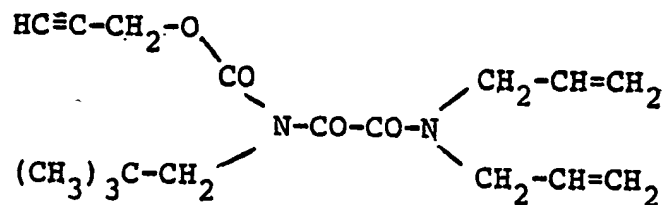
K_p 4 Pa (0,03 Torr) 85°C, Ausbeute 6395 g (95,4 %), GC-Gehalt 99,7 % (HV = Hochvakuum; GC = Gaschromatographie).

4.) N-Neopentyl-N-2-propinyloxycarbonyl-oxamidsäurechlorid



169 g N-Neopentylcarbamidsäure-2-propinylester werden mit 100 ml Toluol vermischt, auf 80°C erhitzt und dann tropfenweise mit 127 g Oxalylchlorid versetzt. Nach dem Ende der Gasentwicklung (Chlorwasserstoff) wird destilliert. Man erhält 225 g gewünschtes Produkt (76 % der Theorie). Reinheit nach GC: 97 %).

5.) N,N-Diallyl-N'-neopentyl-N'-2-propinyloxycarbonyl-oxalsäurediamid (Verbindung 2)



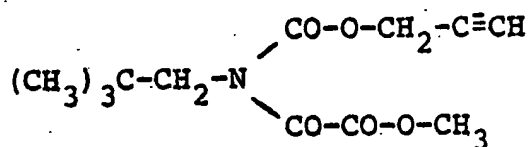
5,35 g (0,02 Mol) 97 %iges N-Neopentyl-N-2-propinyloxy-carboxyloxamidsäurechlorid werden in 50 ml Toluol mit 3,88 g (0,04 Mol) Diallylamin tropfenweise versetzt. Dabei wird die Innentemperatur durch externe Eiskühlung bei 20°C gehalten. Nach Beendigung des Zutropfens wird mit 30 ml Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt, letztere zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und schließlich im Vakuum eingedunstet: 5,5 g des gewünschten Produktes bleiben zurück (86 % der Theorie, n_D^{20} : 1,4878).

Analog werden erhalten

Verbindung Nr.		Ausbeute:	n_D^{20} :
3	$ \begin{array}{c} \text{CO-O-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH} \\ \diagup \\ (\text{CH}_3)_3\text{C-CH}_2\text{-N} \\ \diagdown \\ \text{CO-CO-NH-C}_4\text{H}_9 \end{array} $	98 %	1,4753
4	$ \begin{array}{c} \text{CO-O-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH} \\ \diagup \\ (\text{CH}_3)_3\text{C-CH}_2\text{-N} \\ \diagdown \\ \text{CO-CO-NH-CH}_2\text{-CH=CH}_2 \end{array} $	94 %	1,4863

Verbindung Nr.	Ausbeute:	n_D^{20} :
5	99 %	1,4739
$ \begin{array}{c} \text{CO-O-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH} \\ \diagup \\ (\text{CH}_3)_3\text{C-CH}_2\text{-N} \\ \diagdown \\ \text{CO-CO-N(C}_4\text{H}_9)_2 \end{array} $		
6	97 %	1,4808
$ \begin{array}{c} \text{CO-O-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH} \\ \diagup \\ (\text{CH}_3)_3\text{C-CH}_2\text{-N} \\ \diagdown \\ \text{CO-CO-N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \end{array} $		

6.) N-Neopentyl-N-2-propinyloxycarbonyl-oxamidsäure-methylester (Verbindung 7)



5,35 g (0,02 Mol) 97 %iges N-Neopentyl-N-2-propinyloxycarbonyloxamidsäurechlorid werden in 50 ml Toluol mit 0,64 g (0,02 Mol) Methanol und anschließend mit 2,02 g (0,02 Mol) Triethylamin tropfenweise unter Eiskühlung versetzt. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlags wird das Filtrat mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. 5 g des gewünschten Produktes bleiben zurück (98 % der Theorie), n_D^{20} : 1,4634).

Analog werden hergestellt:

Verbindung Nr.		Ausbeute:	n_D^{20} :
8	$ \begin{array}{c} \text{CO-O-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH} \\ \diagup \\ (\text{CH}_3)_3\text{C-CH}_2\text{-N} \\ \diagdown \\ \text{CO-CO-O-C}_4\text{H}_9 \end{array} $	86 %	1,4614
9	$ \begin{array}{c} \text{CO-O-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH} \\ \diagup \\ (\text{CH}_3)_3\text{C-CH}_2\text{-N} \\ \diagdown \\ \text{CO-CO-O-CH}_2\text{-CH=CH}_2 \end{array} $	80 %	1,4687
10	$ \begin{array}{c} \text{CO-O-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH} \\ \diagup \\ (\text{CH}_3)_3\text{C-CH}_2\text{-N} \\ \diagdown \\ \text{CO-CO-O-CH}_2\text{-C=CH} \end{array} $	84 %	1,4738